

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-023340

(43)Date of publication of application : 27.01.2005

(51)Int.Cl.

G23F 1/44
G23F 1/18
G23F 1/28
G23F 1/40
H01L 21/60
H05K 3/06

(21)Application number : 2003-187600

(71)Applicant : NIHON KAGAKU SANGYO CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.2003

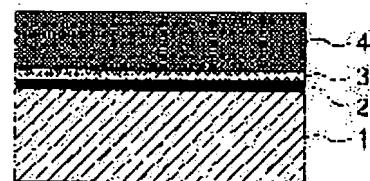
(72)Inventor : KAKUHARI KIYOSHI
SAITO AKINORI
KUWATANI NARIKAZU
KAWAMURA HARUMI

(54) ETCHING METHOD FOR PRINTED CIRCUIT BOARD AND ETCHING LIQUID

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an etching method and an etching liquid by which a high insulation resistance value can be obtained without causing a short-circuit even in fine wiring in an etching treatment of a two-layer plated board using a polyimide film.

SOLUTION: In the two-layer plated board, a thin sputtering film 2 of an Ni-Cr alloy is applied for improving the adhesion between a polyimide film 1 and copper layers 3 and 4 and preventing migration. In the etching method for the two-layer plated board, after etching treatment with a ferric chloride solution or hydrochloric acid-containing cupric chloride solution, treatment is performed by using one or more kinds selected from a hydrochloric acid-containing acidic etching liquid and potassium ferricyanide or permanganate-containing etching liquid, so that the remaining 2' of the etching of the Ni-Cr alloy is dissolved without the side etching and damage to the copper layers. Thus, the fine wiring having the high insulation resistance without causing the short-circuit can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.06.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-23340

(P2005-23340A)

(43) 公開日 平成17年1月27日(2005.1.27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 F 1/44	C 2 3 F 1/44	4 K 0 5 7
C 2 3 F 1/18	C 2 3 F 1/18	5 E 3 3 9
C 2 3 F 1/28	C 2 3 F 1/28	5 F 0 4 4
C 2 3 F 1/40	C 2 3 F 1/40	
H 0 1 L 21/60	H 0 1 L 21/60 3 1 1 W	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-187600 (P2003-187600)	(71) 出願人	000230607
(22) 出願日	平成15年6月30日 (2003. 6. 30)		日本化学産業株式会社
			東京都台東区下谷2丁目20番5号
		(74) 代理人	100072844
			弁理士 萩原 亮一
		(74) 代理人	100122161
			弁理士 渡部 崇
		(74) 代理人	100123331
			弁理士 石川 祐子
		(72) 発明者	覚 張 潔
			埼玉県草加市中根一丁目28番13号 日
			本化学産業株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	斉 藤 彰 典
			埼玉県草加市中根一丁目28番13号 日
			本化学産業株式会社総合研究所内
			最終頁に続く

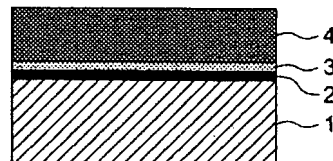
(54) 【発明の名称】 プリント配線板のエッチング方法及びエッチング液

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】ポリイミドフィルムを使用した2層めっき基板のエッチング処理において微細配線でも短絡がなく高い絶縁抵抗値が得られるエッチング方法及びエッチング液を提供する。

【解決手段】この2層めっき基板はポリイミドフィルム1と銅層3、4の密着性の改善やマイグレーション防止を目的として薄いNi-Cr合金のスパッタリング膜2が施されている。本発明は塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液でエッチング処理後、塩酸を含む酸性エッチング液、フェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩を含むアルカリ性エッチング液の1種又は2種以上を併用して処理することにより、銅層のサイドエッチングやダメージなしにNi-Cr合金のエッチング残り2'を溶解し、短絡がなく高い絶縁抵抗を持つ微細配線を得ることを特徴とした2層めっき基板のエッチング方法である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリイミドフィルムを使用した2層めっき基板に関して、基材のポリイミドフィルムと銅層の間にNi-Cr合金層を設けた2層めっき基板のエッチング方法において、(A)塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング処理後に、(B)塩酸を含む酸性エッチング液、フェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩を含むアルカリ性エッチング液の1種又は2種以上を併用して処理することを特徴とするエッチング方法。

【請求項2】

塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液のエッチング液に換えて、Ni-Cr合金層は溶解せずに銅層のみを選択的にエッチングするエッチング液で銅層をエッチング後に、塩酸を含む酸性エッチング液、フェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩を含むアルカリ性エッチング液の1種又は2種以上を併用してNi-Cr合金層をエッチング処理することを特徴とする請求項1に記載のエッチング方法。

【請求項3】

塩酸を含む酸性エッチング液が1～12Nの塩酸を含み、更に酸化剤、界面活性剤、錯化剤、促進剤、銅の腐食抑制剤、及び還元剤のうち少なくとも1種以上を含有する溶液で処理することを特徴とする請求項1又は2に記載のエッチング方法。

【請求項4】

フェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩を含むアルカリ性エッチング液が0.1～30重量%のフェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩と0.01～30重量%の水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを含み、更に酸化剤、錯化剤、pH緩衝剤及び促進剤のうち少なくとも1種以上を含有する溶液で処理することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のエッチング方法。

【請求項5】

塩酸を含む酸性エッチング液からなり、塩酸を1～12N含有し、更に酸化剤、界面活性剤、錯化剤、促進剤、銅の腐食抑制剤及び還元剤から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とするエッチング液。

【請求項6】

フェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩を含むアルカリ性エッチング液からなり、フェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩を0.1～30重量%、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを0.1～30重量%を含み、更に酸化剤、錯化剤、pH緩衝剤及び促進剤から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とするエッチング液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はプリント配線板、フレキシブル配線板、TABテープ等に使用される基材のポリイミドフィルムと銅層の間にNi-Cr合金層を設けた2層めっき基板のエッチング方法及びエッチング液に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、機器の小型化に伴い、配線パターンの高密度化に対応するため、従来の銅箔と接着剤を使用した3層型よりも更に薄い銅層の基板が要求されている。この要求を満たすために、従来の貼り合わせ銅箔の代わりに、より薄膜化が可能なスパッタリング法とめっき法を組み合わせ、基材のポリイミドフィルム上に銅層を成膜した2層タイプの基板が現在主流になりつつある。

こうした中で、基材のポリイミドフィルムと銅層との密着性は、その界面にCuOやCu₂O等の脆弱層が形成されるために非常に弱く、プリント配線板に要求される銅層との密着強度1000g/cmを維持するため、基材と銅層との間に中間層として、CrやNi-Cr合金層を設けることが提案された(特許文献1参照)。

【0003】

この場合、図1に示すように、ポリイミドフィルムを使用した2層めっき基板は密着性改善を目的として、基材のポリイミド表面1にシード層としてスパッタリング法等でNi-Cr合金などの薄膜2(1~100nm)を形成し、更に連続してスパッタリング法等で銅層3(0.1~1.5 μ m)を形成した後、電気めっき法で銅層4(1~8 μ m)を形成することにより製造される。このようにして製造された2層めっき基板をエッチングにより配線パターンを形成するには、エッチング液として例えば、塩化第2鉄(FeCl_3)を水に溶解した塩化第2鉄溶液や、塩化第2銅($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を水に溶解し、適量の塩酸を加えた塩化第2銅溶液を使用してエッチングすることにより行う。

【0004】

上記特許文献1は、塩化第2鉄溶液をエッチング液として用いる例を開示している。すなわち、図1に示されるように、Ni-Cr合金をシード層2に使用する場合は、Ni含有率が5at%~80at%の範囲において、塩化第2鉄エッチング液で銅層3、銅めっき層4及びNi-Cr合金層2を同時にエッチングできることが示されている。

一方、特許文献2は、プリント配線板又はICメタルパッケージ用基体において、銅板等の防錆処理に用いられるCr金属層、Cr合金層、Cr化合物層を非アルカリ水溶液でエッチングする方法を開示している。

しかし、これらのエッチング液を用いたエッチング法ではNi-Cr合金層のエッチング残りが生じたりして、充分なエッチング成果が得られなかった。

【0005】

【特許文献1】

特開平6-120630号公報

【特許文献2】

特開平10-126039号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記従来の2層基板のエッチング方法では、図2に示すようにNi-Cr合金層2の不要な部分をエッチング処理で除去する際に、十分なエッチングができず銅配線外側の領域にNi-Cr合金層2のエッチング残り2'が生じやすいという問題があった。Ni-Cr合金層2のエッチング残り2'は銅配線が高密度な部分、すなわち前記ポリイミドフィルム〔1〕上に形成する銅配線の数が多く、密集した部分で生じやすい。そのため、例えば、液晶パネルの駆動用ドライバに用いるテープキャリアのように、導体間隙〔Pa〕が非常に狭いテープキャリアでは、前記Ni-Cr合金層2の不要な部分の除去が不十分になりやすく、隣接する銅配線が前記Ni-Cr合金層2のエッチング残り2'により短絡してしまい、高い絶縁抵抗が得られずに不良品になってしまうという問題があった。

【0007】

前記絶縁抵抗不良の原因は、塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液を用いてエッチング処理をすると、Ni-Cr合金層2のエッチング速度が銅層3、4のエッチング速度よりも遅いため、Ni-Cr合金層2のエッチング残り2'が生じるためである。

すなわち、通常の塩酸を含む塩化第2銅溶液(一般的な組成:塩化第2銅200g/L、塩酸150mL/L)ではNi-Cr合金層のエッチング残りが発生する。そこで、塩酸濃度を上げればNi-Cr合金層の十分なエッチングが可能となるかもしれないが、銅層のサイドエッチングやダメージなどの問題が発生してしまう。本発明は塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング処理後のNi-Cr合金層のエッチング残りを除去することを特徴としている。もちろん銅層のサイドエッチングやダメージは生じない。なお、塩酸のみでは銅層もエッチングされ、更に液中に銅イオンが蓄積されると銅層のエッチングが加速度的に促進されダメージを受けるので、本発明の酸性エッチング液は添加剤で銅層をエッチングさせないようにしている。

【0008】

また、前記Ni-Cr合金層2のエッチング残り2'を防ぐ手段として、Ni-Cr合金

層2のエッチング処理にかかる時間を長くする方法があるが、処理時間を長くすると、銅層3、4がサイドエッチングされてしまうため、銅配線が細くなり断線するなどの問題があった。

【0009】

本発明の第1の目的は、基材のポリイミドフィルム1と銅層3、4の間にNi-Cr合金層2を設けた2層めっき基板のエッチング方法において、塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液を用いたエッチング処理後のNi-Cr残り2'を除去することにより短絡不良をなくし、高い絶縁抵抗を得ることが可能な技術を提供することにある。

【0010】

本発明の第2の目的は、上記塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液を用いたエッチング処理後のNi-Cr残り2'の除去方法において、銅配線の溶解を低減させ銅配線のサイドエッチングの少ない技術を提供することにある。

本発明の第3の目的は、上記本発明の目的を達成するのに適した特定の組成を有するエッチング溶液を提供することにある。

上記の目的は、以下の本発明又は態様によって達成することができる。

【0011】

【課題を解決するための手段】

(1) ポリイミドフィルムを使用した2層めっき基板に関して、基材のポリイミドフィルムと銅層の間にNi-Cr合金層を設けた2層めっき基板のエッチング方法において、(A) 塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング処理後に、(B) 塩酸を含む酸性エッチング液、フェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩を含むアルカリ性エッチング液の1種又は2種以上を併用して処理することを特徴とするエッチング方法。

(2) 塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液のエッチング液に換えて、Ni-Cr合金層は溶解せずに銅層のみを選択的にエッチングするエッチング液で銅層をエッチング後に、塩酸を含む酸性エッチング液、フェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩を含むアルカリ性エッチング液の1種又は2種以上を併用してNi-Cr合金層をエッチング処理することを特徴とする上記(1)に記載のエッチング方法。

【0012】

(3) 塩酸を含む酸性エッチング液が1～12Nの塩酸を含み、更に酸化剤、界面活性剤、錯化剤、促進剤、銅の腐食抑制剤、及び還元剤のうち少なくとも1種以上を含有する溶液で処理することを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のエッチング方法。

(4) フェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩を含むアルカリ性エッチング液が0.1～30重量%のフェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩と0.01～30重量%の水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを含み、更に酸化剤、錯化剤、pH緩衝剤及び促進剤のうち少なくとも1種以上を含有する溶液で処理することを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載のエッチング方法。

【0013】

(5) 塩酸を含む酸性エッチング液からなり、塩酸を1～12N含有し、更に酸化剤、界面活性剤、錯化剤、促進剤、銅の腐食抑制剤及び還元剤から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とするエッチング液。

(6) フェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩を含むアルカリ性エッチング液からなり、フェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩を0.1～30重量%、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを0.1～30重量%を含み、更に酸化剤、錯化剤、pH緩衝剤及び促進剤から選ばれる少なくとも1種以上を含有することを特徴とするエッチング液。

【0014】

【発明の実施の形態】

以上述べたとおり、本発明はプリント配線板、フレキシブル配線板、TABテープ等に使われる基材のポリイミドフィルム1と銅層3、4の間にNi-Cr合金層2を設けた2層めっき基板のエッチング方法及びエッチング液に係るものである。

【0015】

以下、本発明を添付の図面に沿って説明する。

図1に示されるように、本発明に係る基板は、基材のポリイミドフィルム1と銅層3、4との間の密着性の改善や、マイグレーション防止を目的として薄いNi-Cr合金のスパッタリング層2が施されている。この基板を用いて銅配線を得るために、本発明は従来から用いられてきた塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液で発生するNi-Cr合金層のエッチング残りを、銅層のサイドエッチングやダメージなくエッチング可能な、新規な特定組成を有するエッチング液を開発したものである。

図2に示すように、前記基板の銅層4に通常の方法によりレジスト5を施し、以下、常法により乾燥、露光、現像し、塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング処理後、本発明の塩酸を含む酸性エッチング液又はアルカリ性エッチング液で処理することにより、銅層のサイドエッチングやダメージが少なく高い絶縁抵抗を持つファインピッチの銅配線、すなわち、図3に示されるようなパターンピッチが40 μ mの楕形パターン6a、6bを形成した(図2の4に相当)。パターンピッチが50 μ m以上であれば、従来の技術である塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング処理のみで対応可能である。楕形電極間の絶縁抵抗は一般に10¹² Ω 以上、特に10¹²～10¹³ Ω という高い値が得られる。

【0016】

すなわち、本発明は塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液でエッチング処理後、塩酸を含む酸性エッチング液、フェリシアン化カリウム又は過マンガン酸を含むアルカリ性エッチング液を、単独又は併用して処理することにより、銅層のサイドエッチングやダメージなしに図2に示されるようなNi-Cr残り2'を溶解し、短絡がなく高い絶縁抵抗を持つ微細配線を得ることを特徴とした2層めっき基板のエッチング方法である。

【0017】

塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング処理後の配線間の絶縁抵抗は通常10⁸～10¹⁰ Ω となるが、塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング処理後、本発明の塩酸を含む酸性エッチング液で処理することによりNi-Cr残り2'が除去され、10¹² Ω 以上の高い絶縁抵抗が得られる。前記塩酸を含む酸性エッチング液の塩酸濃度は、好ましくは1～12Nであるが、塩酸濃度が低いとNi-Cr合金層のエッチング速度が低下し、処理時間が長くなる。また、6N以上になるとNi-Cr合金層のエッチング速度は速くなるが、塩酸ミストが発生するなどの弊害が発生するため、より好ましくは塩酸濃度2～6Nとする。

【0018】

前記塩酸を含む酸性エッチング液は、酸化剤、界面活性剤、有機酸などの錯化剤、Ni-Crの溶解促進剤、銅の溶解抑制剤、還元剤等の添加剤を適宜含有することができる。これら添加剤の配合量は一般に0.01～20%とするのが好ましい。前記塩酸を含む酸性エッチング液の処理方法は、スプレー法、浸漬法の何れでも可能である。

【0019】

前記塩酸を含む酸性エッチング液の処理温度は、好ましくは20℃～90℃であるが、温度が低いとNi-Crの溶解速度が遅くなりエッチング時間が長くなる。また、温度が高いとNi-Crのエッチング速度は速いが塩酸ミストの発生が多くなり、銅の溶解量も増加するため、より好ましくは40℃～70℃とする。前記塩酸を含む酸性エッチング液の処理時間は30秒から10分が好ましい。更に、前記塩酸を含むエッチング液は酸性タイプであるため、安価なアルカリ溶解タイプのレジストが使えるメリットがある。

【0020】

塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング処理後の配線間の絶縁抵抗は通常10⁸～10¹⁰ Ω となるが、塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング処理後、本発明のフェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩を含むアルカリ性エッチング液で処理することによりNi-Cr残り2'が除去され、更に10¹² Ω 以上の高い絶縁抵抗が得られる。

レジストがアルカリ可溶性タイプの場合は、あらかじめレジストを剥離してから処理を行う。本発明のアルカリ性エッチング液は銅の溶解がないため、レジストがなくても銅のダメージは全く起こらない特徴がある。また、耐アルカリ性のレジストの場合はアルカリ性エッチング液で処理後、レジストを剥離することが工程上好ましい。

【0021】

アルカリ性エッチング液はフェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩から選ばれる酸化剤を少なくとも1種以上を含み、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム等のアルカリ類を添加してアルカリ性にしたものである。アルカリ性エッチング液は錯化剤、pH緩衝剤、反応促進剤などを含むことができる。

アルカリ性エッチング液の酸化剤の濃度は、好ましくは0.1～30%であるが、高濃度の溶液は結晶の析出が発生することがあり、また、低濃度ではエッチング速度が低くエッチング時間が増加するため1～20%がより好ましい。

【0022】

アルカリ性エッチング液のアルカリ類の濃度は、好ましくは0.01～30%であるが、高濃度になると基材のポリイミドフィルムのダメージが発生し、低濃度ではエッチング速度が低くエッチング時間が増加するため1～20%がより好ましい。また、アルカリ類添加によるpH範囲は、好ましくは10～14であるが、pHが高いとエッチング速度が速いがポリイミドのダメージがでてくる。pHが低いと素材のダメージはないが、エッチング速度が遅くなるため、より好ましいpH範囲は11～13である。

アルカリ性エッチング液の処理温度は、好ましくは10～90℃であるが、高温では基材のポリイミドフィルムのダメージが発生し、低温ではエッチング速度が低くエッチング時間が増加するため20～50℃がより好ましい。アルカリ性エッチング液の処理時間は、好ましくは15秒～5分である。銅の溶解がないため処理時間は長くても差し支えないが、工程上30秒～2分がより好ましい。

【0023】

アルカリ性エッチング液の処理方法はスプレー法、浸漬法の何れでも可能である。塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング処理後、本発明の塩酸を含む酸性エッチング液やフェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩を含むアルカリ性エッチング液を、それぞれ単独で処理した場合は高い絶縁抵抗が得られるが、処理条件により部分的にNi-Cr残り2'がわずかに存在している場合がある。部分的に残ったNi-Cr残り2'は連続膜となっていないため、絶縁抵抗の低下や次工程の無電解スズめっきなどにより、めっきされることはない。

【0024】

塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング処理後、本発明の塩酸を含む酸性エッチング液で処理し、更に本発明のフェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩を含むアルカリ性エッチング液で処理することによりNi-Cr残り2'が完全に除去され、銅層のサイドエッチングやダメージなしに高い信頼性をもった微細配線が製造可能になる。

【0025】

前記手段によれば、以下のような作用が得られる。

塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング後、本発明の塩酸を含む酸性エッチング液やフェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩を含むアルカリ性エッチング液を、1種又は2種以上を併用して処理することによりシード層のNi-Cr残り2'が除去でき、銅層のサイドエッチングやダメージなしに高い信頼性を持った微細配線が製造可能になる。

【0026】

塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング処理後、本発明の塩酸を含む酸性エッチング液、フェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩を含むアルカリ性エッチング液を、1種又は2種以上を併用して処理することによりシード層のNi-Cr残り2'が除去でき、古くから実績があり技術の確立した塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩

化第2銅溶液のエッチング液がそのまま使用できるというメリットがある。

また、本発明のエッチング方法で塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液のエッチング液を過酸化水素水／硫酸系又は過酸化水素水／硝酸系などのNi-Cr合金層2は溶解せずに、銅層3、4のみを選択的に溶解するエッチング液に換えることにより、銅層3、4とNi-Cr合金層2を選択的にエッチングできるようになり、Ni-Cr合金層2を抵抗体とする抵抗内蔵型配線板製造のエッチング方法として適用できる。

【0027】

本発明のポリイミドフィルムを使用した2層めっき基板に関する、基材のポリイミドフィルムと銅層の間にNi-Cr合金層を設けた2層めっき基板のエッチング方法に使用されるエッチング液の組成は、(I)塩酸含有の酸性エッチング液の場合は、1～12Nの塩酸を含んでおり、更に酸化剤、界面活性剤、錯化剤、促進剤、銅の腐食抑制剤及び還元剤のうち少なくとも1種以上を含有するものである。(II)フェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩を含むアルカリ性エッチング液の場合は、0.1～30重量%のフェリシアン化カリウム又は過マンガン酸塩、及び0.1～30重量%の水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを含んでおり、更に酸化剤、錯化剤、pH緩衝剤及び促進剤のうち少なくとも1種以上を含有するものである。

【0028】

上記酸性エッチング液(I)は次の添加剤を含有することができる。

(酸化剤)

過酸化水素、過塩素酸、メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム、硝酸第二セリウムアンモニウム、過硫酸アンモニウム、過ホウ酸ナトリウムなど。

(無機酸)

硫酸、硝酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、リン酸、ポリリン酸、ホウ酸などの無機酸とその塩類など。

【0029】

(界面活性剤)

ラウリル硫酸ナトリウム等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルアルコール等のノニオン系界面活性剤、アルキルアンモニウム等のカチオン系界面活性剤、ラウリルベタイン等の両性界面活性剤など。

(錯化剤)

酢酸、ギ酸、プロピオン酸、酪酸、グリコール酸、乳酸、クロロ酢酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、フタル酸、ピクリン酸、イタコン酸、クロトン酸、スチレンスルホン酸、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、グリシン、アラニン、グルタミン酸ナトリウムなど。

【0030】

(促進剤)

チオ尿素、チオシアン酸ナトリウム、チオ硫酸塩、メルカプトベンゾイミダゾール、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、プロピルスルホン酸、アリルスルホン酸ナトリウム、チオリンゴ酸、フェノールスルホン酸ナトリウム、チオサリチル酸、トルエンスルホン酸、キサントゲン酸カリウム、メルカプトプロパンスルホン酸などを代表とする硫黄を含有する化合物など。

【0031】

(銅の腐食抑制剤)

ベンゾトリアゾール、ジメルカプトチオジアゾール、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムなど。

(還元剤)

亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ホルマリン、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン化合物、次亜リン酸、DMAB、アスコルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、トコフェロール、グリセリン、マルトース、ラクトース、ヒドロキノン、フェノール、カテコール

、ソルビトール、ピロガロール、三塩化チタン、亜鉛粉末など。

【0032】

前記アルカリ性エッチング液(II)は次の添加剤を含有することができる。

(酸化剤)

過酸化水素、過塩素酸、メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム、メタニトロ安息香酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなど。

(錯化剤)

酢酸、ギ酸、プロピオン酸、酪酸、グリコール酸、乳酸、クロロ酢酸、アクリル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、フタル酸、サリチル酸、ピクリン酸、イタコン酸、クロトン酸、スチレンスルホン酸、ニトリロ三酢酸、エチレンジアミン四酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ピロリン酸、ポリリン酸、メタリン酸、トリポリリン酸、グリシン、アラニン、グルタミン酸ナトリウム、エチレンジアミン、トリエタノールアミン、テトラメチレンヘキサミン、ジメチルアミンなど。

【0033】

(pH緩衝剤)

四ホウ酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、ホウ酸、メタ珪酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、フタル酸など。

(促進剤)

チオ尿素、チオシアン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウム、サッカリン、チオ硫酸塩、メルカプトベンゾイミダゾール、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、チオグリコール酸、チオジグリコール、プロピルスルホン酸、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、チオリンゴ酸、フェノールスルホン酸ナトリウム、チオサリチル酸、トルエンスルホン酸、キサントゲン酸カリウム、メルカプトプロパンスルホン酸など。

【0034】

以下、本発明を実施例と比較例により更に詳細に説明する。各例におけるNi-Crスパッタ層は厚さ3~10nmの範囲とした。

(比較例1)

図1に示すシード層としてNi-Cr合金を用いた2層基板の銅めっき層4側に、通常の方法によってフォトレジストを塗布し乾燥後、露光、現像し、通常の塩化第2鉄溶液でエッチングを行い、図3に示す40μmピッチの櫛形パターン6a、6bを形成した。レジスト剥離後、電極間の絶縁抵抗を測定すると10⁹Ωとなった。

【0035】

(比較例2)

比較例1の塩化第2鉄溶液を通常の塩酸を含む塩化第2銅溶液に換えて、同じ工程で40μmピッチの櫛形パターンを形成した。レジスト剥離後、電極間の絶縁抵抗を測定すると10⁹Ωとなった。

【0036】

(比較例3)

比較例1で、塩化第2鉄溶液によるエッチング処理後、Crのエッチング液である硝酸を含む硝酸セリウムアンモニウム溶液に常温で3分間浸漬し、レジスト剥離後、櫛形パターンの電極間の絶縁抵抗を測定すると10¹²Ωと高い絶縁抵抗が得られた。しかしながら銅配線もサイドエッチングされ極端に細くなり、また、銅表面が粗化されダメージが見られた。

【0037】

(実施例1)

比較例1で、塩化第2鉄溶液によるエッチング処理後、本発明の塩酸含有の酸性エッチング液に50℃で5分間浸漬し、レジスト剥離後、櫛形パターンの電極間の絶縁抵抗を測定すると10¹²Ωと高い絶縁抵抗が得られた。銅層のサイドエッチングやダメージは全く

見られなかった。

【0038】

(実施例2)

比較例1で、塩化第2鉄溶液によりエッチング処理を行い $40\mu\text{m}$ ピッチの櫛形パターンを形成し、レジスト剥離後、本発明のフェリシアン化カリウムを含むアルカリ性エッチング液に 30°C で2分浸漬した。水洗、乾燥後、電極間の絶縁抵抗を測定すると $10^{12}\Omega$ と高い絶縁抵抗が得られた。銅層のサイドエッチングやダメージは全く見られなかった。

【0039】

(実施例3)

実施例1でレジスト剥離後、更に本発明のフェリシアン化カリウムを含むアルカリ性エッチング液に 30°C で2分間浸漬した。水洗、乾燥後、電極間の絶縁抵抗を測定すると $10^{13}\Omega$ と高い絶縁抵抗が得られた。銅層のサイドエッチングやダメージは全く見られなかった。

【0040】

(実施例4)

実施例2の塩化第2鉄溶液を塩酸を含む塩化第2銅溶液に換えて同じ操作で櫛形電極を作成した。電極間の絶縁抵抗は $10^{12}\Omega$ と高い絶縁抵抗が得られた。銅層のサイドエッチングやダメージは全く見られなかった。

【0041】

(実施例5)

実施例3の塩化第2鉄溶液を、塩酸を含む塩化第2銅溶液に換え同じ操作で櫛形電極を作成した。電極間の絶縁抵抗は $10^{12}\Omega$ と高い絶縁抵抗が得られた。銅層のサイドエッチングやダメージは全く見られなかった。

【0042】

(実施例6)

実施例4の塩化第2鉄溶液を、塩酸を含む塩化第2銅溶液に換えて同じ操作で櫛形電極を作成した。電極間の絶縁抵抗は $10^{12}\Omega$ と高い絶縁抵抗が得られた。銅層のサイドエッチングやダメージは全く見られなかった。

【0043】

(実施例7)

実施例3のフェリシアン化カリウム含有のアルカリ性エッチング液を、過マンガン酸カリウムを含むアルカリ性エッチング液に換えて同じ操作で櫛形電極を作成した。電極間の絶縁抵抗は $10^{12}\Omega$ と高い絶縁抵抗が得られた。銅層のサイドエッチングやダメージは全く見られなかった。

【0044】

(実施例8)

実施例1の塩化第2鉄溶液を、銅層のみを選択的にエッチングする過酸化水素水／硝酸系エッチング液に換えて銅層をエッチングして櫛形電極を作成した。その後、本発明の塩酸を含む酸性エッチング液に 50°C で5分間浸漬し、Ni-Cr合金層をエッチングしレジスト剥離後、電極間の絶縁抵抗を測定すると $10^{12}\Omega$ と高い絶縁抵抗が得られた。銅層のサイドエッチングやダメージは全く見られなかった。

前記各実施例で得られた図3に示されるような櫛形電極のパターンピッチは $40\mu\text{m}$ (パターン $20\mu\text{m}$ /スペース $20\mu\text{m}$)であり、エッチング残りはそれぞれ数nm以下～測定不能であった。

【0045】

【発明の効果】

以上、説明したように本発明のエッチング方法によれば、安価でかつ簡単な工程で従来困難とされていた塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング処理後のNi-Cr残りを銅層3、4のサイドエッチングやダメージなしに除去でき、高い絶縁抵抗を持つ微細配線が容易に得られるという優れた効果を奏する。本発明は特にプリン

ト配線板、フレキシブル配線板、TABテープ等に有用であるが、Ni-Cr合金層を抵抗体とする抵抗内蔵型配線板製造のエッチング方法などにも利用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明のエッチング方法を適用する2層ポリイミド基板の概略断面図である。

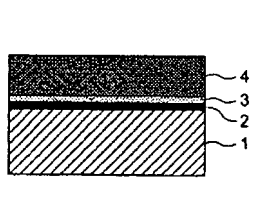
【図2】図2は本発明に係る図1の2層基板を塩化第2鉄溶液又は塩酸を含む塩化第2銅溶液によるエッチング液でエッチングした後の模式断面図である。

【図3】図3は本発明に係る図1の2層基板を用い、ポリイミドフィルム基板上に形成された櫛形電極の模式平面図である。

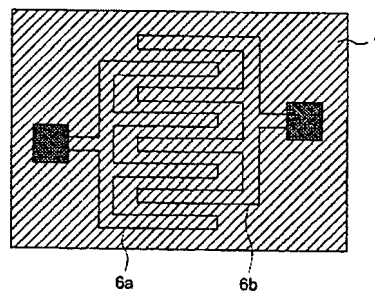
【符号の説明】

- 1 ポリイミドフィルム 2 Ni-Cr合金層
 2' エッチング後のNi-Cr残り 3 銅層 4 銅めっき層
 5 レジスト膜 6a 櫛形電極 6b 櫛形電極
 Pa 導体間スペース Pb パターンピッチ

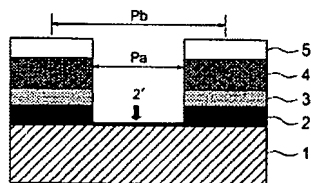
【図1】



【図3】



【図2】



(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H 0 5 K 3/06

H 0 5 K 3/06

A

H 0 5 K 3/06

M

(72)発明者 桑谷 成和

埼玉県草加市中根一丁目28番13号 日本化学産業株式会社総合研究所内

(72)発明者 河村 晴美

埼玉県草加市中根一丁目28番13号 日本化学産業株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 4K057 WA11 WA12 WA13 WB03 WB04 WB15 WC08 WE01 WE02 WE03

WE04 WE07 WE08 WE11 WE12 WE13 WE21 WE22 WE25 WE30

WF01 WF06 WG03 WK10 WM03 WN01

5E339 BC02 BE13 BE17

5F044 MM03 MM48